

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-290094

(P 2 0 0 2 - 2 9 0 0 9 4 A)

(43) 公開日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード	(参考)
H05K 9/00		H05K 9/00	X 4F071	
C08J 5/00	CER	C08J 5/00	CER 4J002	
	CEZ		CEZ 5E321	
C08K 7/00		C08K 7/00		
7/06		7/06		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-89814(P 2001-89814)

(22) 出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 坂井 秀敏

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社東京事業場内

(72) 発明者 棚橋 隆

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 沖田 茂

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社東京事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電磁波シールド性材料およびその成形体

(57) 【要約】

【課題】 電磁波による機器の障害を防止するための優れた電磁波シールド性を有し、特に高周波領域のシールド性に優れた電磁波シールド材料およびそれからなる成形体を提供する。

【解決手段】 カーボンナノチューブと導電性繊維を特定量含有してなる熱可塑性樹脂材料からなる電磁波シールド材料およびそれからなる成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブ 0.5～20 重量 % および導電性繊維 5～50 重量 % を含有する熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする電磁波シールド材料。

【請求項 2】 前記シールド材料を厚み 1 mm の板状成形品にした場合に K E C 法を用いて求めた周波数 8 0 0 M H z における電界強度シールドレベルが - 3 0 d B 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電磁波シールド材料。

【請求項 3】 前記導電性繊維が炭素繊維であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電磁波シールド材料。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか記載の電磁波シールド材料からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた電磁波シールド性を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、携帯端末、電器電子機器、家電用品、精密機器、医療機器および車両用電子機器などの分野において、電波による障害を防止するために使用されるシールド材料およびそれからなるシールド部材に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 情報化が進められている現代社会において、情報の効率的な伝達の必要性から、情報の処理形態の主流がアナログ方式からデジタル方式へと移行し、今日ではデジタル方式が定着しつつある。このデジタル方式による情報処理においては、更なる情報の高密度化を目的に、電子回路などの高周波数化が進められ、より高度な情報化が達成されている。

【 0 0 0 3 】 一般にデジタル回路では、用いられるクロック周波数によりノイズを発生するが、その反面、用いられる信号電圧が低いために、外来の電磁波ノイズにより影響を受けやすい。このため、デジタル回路を用いた電子機器類は、電磁波ノイズにより容易に誤動作を引き起こす可能性を秘めているといえる。

【 0 0 0 4 】 以上のような理由から、電気電子部品を内蔵する機器においては、電磁波ノイズを出さないことと、外来の電磁波ノイズの影響を受けないようにすることの両方の対策が求められる。電磁波ノイズ対策については、電子回路上での対策も必要であるが、電気電子部品を収納する筐体やシールド板などにより電磁波をシールドするという考え方が多い。

【 0 0 0 5 】 その主要な技術としては、導電性樹脂をシールド材として使用する方法、および樹脂製成形体に金属メッキ、金属蒸着、導電塗装などを施す方法などが提案されている。

【 0 0 0 6 】 しかし、上記導電性樹脂によりシールド

する方法は、炭素繊維や金属繊維などの導電性物質を樹脂に混合して成形する方法であるが、導電性物質が絶縁体の樹脂で覆われるために、十分な導電性が得られない。また、十分な導電性を得ようとして導電性物質を多量に添加したり、炭素繊維の繊維長を長くする方法などが考えられているが、これらの方法によっても、より高度な電磁波シールド性が要求される場合には未だ十分な改善効果が認められない。

【 0 0 0 7 】 また、樹脂製成形体に金属メッキ、金属蒸着、導電塗料などを施す方法によれば、優れたシールド効果は得られるが、十分な膜厚を形成しない限り満足すべきシールド効果が得られず、そのために加工時間が長くなったり、作業工程が増えたりすることから、作業性や加工コストなどが問題となっている。さらに、低周波数領域では十分な効果が見られたとしても、8 0 0 M H z 付近の高周波領域になるとシールド特性が低下するという性質も有している。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述した従来の問題を解消し、電磁波による機器の障害を防止するための優れた電磁波シールド性を有し、特に高周波領域のシールド性に優れた熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料およびそれからなる成形体を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の電磁波シールド材料は、カーボンナノチューブ 0.5～20 重量 % および導電性繊維 5～50 重量 % を含有する熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】 なお、本発明の電磁波シールド材料においては、前記シールド材料を厚み 1 mm の板状成形品にした場合に K E C 法を用いて求めた周波数 8 0 0 M H z における電界強度シールドレベルが - 3 0 d B 以下であること、および前記導電性繊維が炭素繊維であることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【 0 0 1 1 】 また、本発明の成形体は、上記の電磁波シールド材料からなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳述する。

【 0 0 1 3 】 本発明において用いる熱可塑性樹脂には特に制限は無く、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン/α-オレフィン共重合体などのオレフィン系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン、AS 樹脂（アクリロニトリル/スチレン共重合体）、ABS 樹脂（アクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）などのスチレン系樹脂、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2 などの脂肪族系ポリアミドおよびこれらの

10

20

30

40

50

共重合体、6 T / 6 6、6 T / 6、6 T / 1 2、6 T / 6 1 0、6 I / 6 6、6 T / 6 I、6 T / 6 I / 6 6 などの 6 T 系あるいは 6 I 系共重合体（6 T はヘキサメチレンテレフタレート単位を、6 I はヘキサメチレンイソフタレート単位を表す）などのナイロン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン 2, 6 - ナフタレート、ポリブチレン 2, 6 - ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレートなどの非液晶ポリエステル系樹脂およびこれらの共重合体、液晶ポリエステル、ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリアセタール（ホモポリマー、コポリマー）などが挙げられるが、中でも薄肉成形品を得ようとする場合には、流動性に優れるポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン 6、ナイロン 6 6、6 T / 6 6、6 T / 6、6 T / 6 I、6 T / 6 I / 6 6、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、およびポリアセタール（ホモポリマー、コポリマー）などの結晶性熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

【0014】本発明で使用されるカーボンナノチューブとは、炭素六角網面が円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入子状に配置された多層構造をした材料のことである。カーボンナノチューブは、単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また、部分的にカーボンナノチューブの構造を有している炭素材料も使用することができる。なお、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブといった名称で称されることもある。

【0015】カーボンナノチューブは、例えば炭素電極間にアーク放電を発生させ、放電用電極の陰極表面に成長させる方法、シリコンカーバイドにレーザービームを照射して加熱・昇華させる方法、および遷移金属系触媒を用いて炭化水素を還元雰囲気下の気相で炭化する方法などによって製造することができる。製造方法の違いによって得られるカーボンナノチューブのサイズや形態は

$$\text{重量平均繊維長 (Lw)} = \sum (\rho \pi r^2 L_i \times L_i) / \sum (\rho \pi r^2 L_i) \quad (1)$$

ただし、 ρ : 導電繊維の密度

r : 導電繊維の半径

L_i : i 番目の導電繊維の長さ。

【0022】また、本発明の電磁波シールド部材を構成する熱可塑性樹脂組成物には、機械物性、成形性および表面外観など損なわない範囲で、酸化防止剤、耐熱剤、難燃剤などの熱可塑性樹脂の改質剤や、ガラス繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミウ

変わって来るが、いずれの形態のものも使用することができる。

【0016】本発明におけるカーボンナノチューブの配合量は、成形時の流動性、得られる成形品の比重および強度、シールド性の観点から、熱可塑性樹脂組成物全体の 0. 5 ~ 2 0 重量%であることが好ましい。より好ましくは 1 ~ 1 5 重量%である。

【0017】本発明において用いる導電性繊維としては、導電性を有する繊維であれば特に制約は無く、銅、ニッケル、銀などの金属繊維、炭素繊維、およびガラス繊維や炭素繊維に金属をメッキした繊維などが挙げられる。中でも、カーボンナノチューブとのなじみ易さに優れる点で、炭素繊維が好ましく用いられる。

【0018】本発明で用いる炭素繊維には特に制約は無く、石油精製時の残渣であるピッチを原料とするピッチ系炭素繊維、およびポリアクリル繊維を原料とするポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維などを使用することが可能であり、繊維径が直径 0. 5 ~ 1 5 μm 、引張強度が 1 ~ 7 GPa、引張弾性率が 4 0 ~ 4 0 0 GPa の炭素繊維が好適なものとして挙げられる。

【0019】本発明における熱可塑性樹脂組成物中の導電性繊維の配合量は、機械物性、成形性および成形体表面の外観の面から、熱可塑性樹脂組成物全体の、5 ~ 5 0 重量%であり、好ましくは、1 0 ~ 4 0 重量%である。導電繊維が少なすぎると十分な電磁波のシールド特性および機械物性が得られず、多すぎると成形性（流動性）が悪くなるばかりか、成形体の表面外観も悪化するため好ましくない。

【0020】本発明において、熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド部材内に存在する導電繊維の重量平均繊維長 (Lw) とこの導電繊維の径 (d) との関係 (Lw/d) は、1 0 ~ 1 5 0 であることが好ましく、さらに好ましくは 1 5 ~ 1 0 0、特に好ましくは 2 0 ~ 7 5 であることが、機械的物性、導電性、成形性および成形体表面の外観の点で推奨される。

【0021】熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド部材の導電繊維長および繊維径は、成形体を 5 0 0 $^{\circ}\text{C}$ \times 5 時間アルゴンガス雰囲気下において燃焼させて残った灰分から、任意の 1 0 0 0 本の導電繊維について顕微鏡観察により測定することができる。なお、繊維の重量平均繊維長 (Lw) は、下記式 (1) で表される。

イスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤や、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、タルク、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マ

グネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填剤を配合することも可能であり、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。

【0023】本発明で用いられる熱可塑性樹脂組成物の調製方法には特に制限はないが、原料の混合物を単軸あるいは2軸の押出機、パンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して180～450℃の温度で混練する方法などを例として挙げることができる。また、原料の混合順序にも特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練しさらに残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは二軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法などのいずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することももちろん可能である。

$$\text{電界強度シールドレベル (dB)} = 20 \log (E_1 / E_0) \quad (2)$$

ただし、 E_0 ：シールド材を置かない場合の電界受信源のレベル (V/m)

E_1 ：シールド材を置いた場合の電界受信源のレベル (V/m)。

【0028】本発明の電磁波シールド材料は、電磁波による機器の誤動作や人体への悪影響が懸念される携帯端末、電器電子機器、家電用品、精密機器、医療機器および車両用電子機器などの電磁波シールド部品の成形体として好適に使用される。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。実施例および比較例の中で記述する曲げ強度と曲げ弾性率はASTM-D790に準じて測定した。電磁波シールド性は電界のシールド特性をKEC法(アンリツ(株)製MA8602B)で測定した。

【参考例1】

(PPSの製造) 攪拌機付きオートクレープに、水酸化ナトリウム水溶液4.67kg(水酸化ナトリウム25モル)、50%水酸化ナトリウム2kg(水酸化ナトリウム25モル)ならびにN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す。)8kgを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温し、水3.8kgを含む留出水4.1Lを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75kg(25.5モル)ならびにNMP2kgを加えて230℃で1時間加熱した。反応生成物を温水で5回洗浄後、90℃、pH4の酢酸水溶液25L中に投入し、

【0024】本発明で用いられる熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波を遮蔽するシールド材料は、射出成形、押出成形、圧縮成形、吹込成形および射出圧縮成形など各種公知の成形法により成形体を得ることが可能であり、なかでも射出成形により成形することが好ましい。

【0025】かくして得られる熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料は、電磁波の周波数800MHz未満の領域よりも、800MHz以上の領域で高いシールド性を有することが大きな特徴である。

【0026】電界強度のシールドレベルはKEC法の装置を用い、本発明の電磁波シールド材料を厚みを1mmの板状成形品(縦、横のサイズは測定装置における所定のサイズとする)にして測定され、下記式(2)によって表される方法で決定される。具体的には、本発明のシールド材料からなる厚み1mmの板状成形品を、電界発信源と電界受信源を遮断する様に設置して求める。本発明の電磁波シールド材料は多くの場合、周波数800MHzの領域で-30dB以下に電界強度を減衰することが可能であり、より好ましい態様においては-35dB以下のレベルが達成可能である。電磁波シールドレベルが上記上限より小さいと、電磁波を十分に遮蔽することができる。

【0027】

1時間攪拌した。ポリフェニレンスルフィド樹脂を濾過し、濾液のpHが7になるまで90℃のイオン交換水で洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥した。長さ31.75mm、径2.10mmのオリフィスを用い、温度316℃、荷重20gで測定した時のメルトフローレート(MFR)は870g/10min、450～500℃で炭化させた後、538℃で6時間灰化させた時の灰分残さ量は0.19重量%であった。

【参考例2】(カーボンナノチューブの製造) 径7mm、長さ48mmのグラファイト製スティックに、先端から中心軸に沿って径3mm、深さ29mmの穴を開け、この穴にロジウム：白金：グラファイト=5：5：2の混合粉末を詰めてカーボンナノチューブ製造用陽極を作成した。一方、99.998%純度のグラファイトからなる径14mm、長さ31mmの陰極を作成した。これらの電極を真空チャンバーの中に設置し、純度99.9%のヘリウムガスでチャンバー内部を置換し、直流アーク放電を行った。陽極と陰極の間隔を常に1～2mmに制御し、圧力600torr、電流70Aで放電を行った。陰極上に生成したカーボンナノチューブを取り出した。内径5nm、外径10nm、長さ1～10μmの単層および複層のグラファイト層からなるカーボンナノチューブが得られた。

【実施例および比較例で用いた配合材】

PPS樹脂：上記参考例1の製造方法で得たPPS樹脂
PBT樹脂："トレコン"1401X31(東レ製)

カーボンナノチューブ：上記参考例 2 の製造方法で得たカーボンナノチューブ

導電性繊維：炭素繊維”トレカ” T-300SC、平均繊維径 6 μm 、長さ 10mm のチョップドストランド

(東レ製)

ガラス繊維：TN717、平均繊維径 13 μm 、長さ 10mm のチョップドストランド (日本電気ガラス製)。

[実施例 1～5、比較例 1～8] 熱可塑性樹脂 (PPS 樹脂、PBT 樹脂)、カーボンナノチューブ、炭素繊維およびガラス繊維を、表 1、表 2 に示す割合でドライブレンドした後、PPS 樹脂を用いた場合は 320℃、PBT 樹脂を用いた場合は 260℃ の押出条件に設定した 2 軸スクリー式押出機により熔融混練後ペレタイズした。得られたペレットを乾燥後、射出成形機を用いて、PPS 樹脂はシリンダー温度 320℃、金型温度 130℃、PBT 樹脂はシリンダー温度 260℃、金型温度 6

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
PPS樹脂		84	74	64	—	—
PBT樹脂		—	—	—	82	67
カーボンナノチューブ		6	6	6	3	3
炭素繊維		10	20	30	15	30
ガラス繊維		—	—	—	—	—
800MHz電磁波シールド性	(dB)	-36	-38	-41	-35	-38
曲げ強度	(MPa)	188	227	263	147	226
曲げ弾性率	(GPa)	6.5	17	22	8	17

【0032】

表 2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
PPS樹脂		80	70	50	60	64	—	—	—
PBT樹脂		—	—	—	—	—	65	70	60
カーボンナノチューブ		—	—	—	10	6	15	30	40
炭素繊維		20	30	50	—	—	—	—	—
ガラス繊維		—	—	—	—	30	—	—	—
800MHz電磁波シールド性	(dB)	-18	-24	-26	-8	-7	-10	-18	-22
曲げ強度	(MPa)	225	260	280	160	205	150	230	252
曲げ弾性率	(GPa)	14	20	30	5	10	7	16	20

表 1 の結果から明らかなように、実施例で得られた熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料は、機械特性も高く周波数 800MHz 以上の電磁波シールド性も十分なレベルで得ることができる。また、実施例で得た熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料は、図 1 に示す実施例 3 の電磁波シールド性の周波数依存性の結果と同様に、800MHz 以上の高い周波数で、電磁波シールド性が向上する挙動を示す。この挙動はカーボンナノチューブと導電性繊維である炭素繊維とを含有する時に特異的に見られる現象である。

【0033】一方、比較例 1～8 では十分な電磁波シールドレベルを得ることができず、バラツキも多かった。また、ABS 樹脂にニッケルと銅メッキを施した成形体では、十分な電磁波シールド性が得られるものの、高周波数領域で性能の低下が見られ、成形した後にメッキ処理行程を行う必要があることから、作業性に劣るもので

0℃ の条件で射出成形することにより、所定の特性評価用試験片を得た。得られた各試験片について、曲げ強度、曲げ弾性率を測定した結果を表 1、表 2 に示す。また、150×150×1mm 厚角板を射出成形し得られたシールド材料の成形体の電磁波シールドレベルを表 1、表 2 に示す。

【0030】また、実施例 3 と比較例 2、3 のシールド材料について、KEC 法で電磁波シールド性を測定した結果を図 1～3 に示す。参考として、ABS 樹脂 (“トヨラック” T-100) でできた 150×150×1mm 厚角板に、ニッケルと銅メッキを施した成形体について、実施例 3、比較例 2、3 と同様に電磁波シールド性を測定した結果を図 4 に示す。

【0031】

【表 1】

【表 2】

あった。

【0034】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる電磁波シールド材料および成形体は、周波数 800MHz の周波数領域で優れた電磁波シールド性を有し、電磁波による障害を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

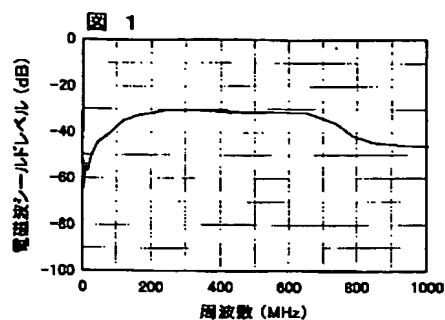
【図 1】実施例 3 の電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

【図 2】比較例 2 の電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

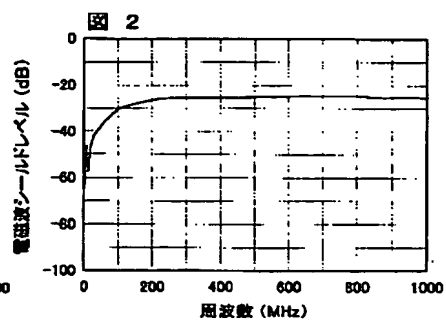
【図 3】比較例 3 の電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

【図 4】ABS 樹脂成形体にニッケル銅メッキを施したサンプルの電磁波シールド性の周波数依存性の結果を示すチャートである。

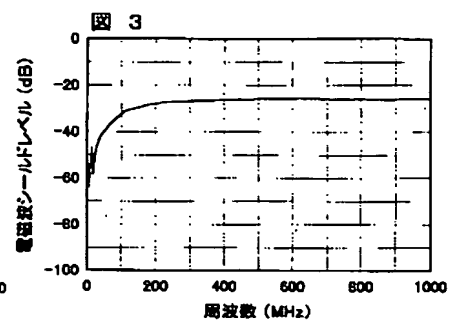
【図1】



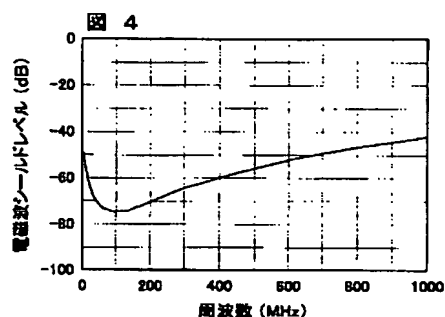
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 0 8 L 101/00

識別記号

F I

C 0 8 L 101/00

テーマコード (参考)

Fターム (参考) 4F071 AA02 AA45 AA62 AB03 AD00

AD01 AF41Y BA01 BB05

BC03

4J002 AA011 BA001 CA001 CF071

CN011 DA016 DA017 DB007

DL007 FA006 FA047 FD010

FD106 FD107 GQ02 GR02

5E321 BB32 BB33 BB34 BB60 GG05